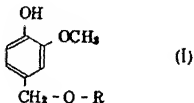


Abstract of JP-B-61-009293

PURPOSE: A tooth paste composition that contains a specific vanillyl alcohol derivative with a strong pungent taste, thus increasing refresh feeling to make the oral cavity feel refreshed.

CONSTITUTION: One or more vanillyl alcohol derivatives of the formula (R is 1-6C alkyl) are added to the tooth paste materials. The amount of the alcohol derivative is 2-15ppm based on the composition.

The compound of the formula is practically produced by heating the alkyl ether together with hydrochloric acid by about 5wt% based on the corresponding alkyl alcohol to about 70 deg.C, then gradually adding vanillyl alcohol and effecting through reaction at 70 deg.C. An example of the compound of the formula is vanillyl methyl ether or vanillyl n-butyl ether. **EFFECT:** The compound makes it possible to put less amount of menthol to use.



⑮ 特 許 公 報 (B 2)

昭61-9293

⑯ Int. Cl. ⁴	識別記号	庁内整理番号	⑰ 公告
C 07 C 43/23		7419-4H	昭和61年(1986)3月22日
A 23 L 1/226		2104-4B	
A 61 K 7/16		7133-4C	
31/D85	ADA	7330-4C	発明の数 1 (全3頁)

⑱ 発明の名称 ワニリアルコール誘導体

⑲ 特 願 昭55-82530

⑳ 公 開 昭57-9729

㉑ 出 願 昭55(1980)6月18日

㉒ 昭57(1982)1月19日

㉓ 発 明 者 天 野 章 横浜市港南区下永谷町2274-23

㉔ 発 明 者 吉 田 利 男 横浜市神奈川区松見町3-942-2

㉕ 出 願 人 高砂香料工業株式会社 東京都港区高輪3丁目1番22号

㉖ 代 理 人 弁理士 有賀 三幸 外1名

㉗ 審 査 官 西 川 和 子

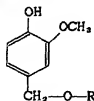
㉘ 参 考 文 献 Chem. Abs., 66 (19) : 85573 Z (1967年)

1

2

㉙ 特許請求の範囲

1 一般式 (I)

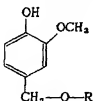


(I)

(式中、Rは炭素数4〜5を有するアルキル基を示す)で表わされるワニリアルコール誘導体。

発明の詳細な説明

本発明は新規なワニリアルコール誘導体、更に詳細には、次の一般式 (I)



(I)

(式中、Rは炭素数4〜5を有するアルキル基を示す)で表わされるワニリアルコール誘導体に関する。

従来、ワニリアルコールのエーテル化合物としては、ワニ豆の抽出液中に、その香氣成分として、ワニリメチルエーテル、ワニリエチルエーテルが存在することが知られている [J.

Agric. Food Chem., Vol.26、No.1,195頁(1978)]。

本発明者はワニリン誘導体について研究を重ねていたところ、(I)式中、Rが炭素数4〜5のアルキル基で表わされるワニリアルコール誘導体が味覚及び皮膚感覚に対して特殊な刺激を与えること、すなわち、(I)式のRがメチル基又はエチル基で表わされる上記公知化合物はごく弱い辛味性及び感熱性を有するにすぎないが、これに比較し、本発明のワニリアルコール誘導体は、極めて強い辛味を有し、また溶媒で希釈したものを皮膚に塗布すると焼けるような感覚を与える性質を有することを見出した。

従つて、本発明は、調味料としての辛辣料及び皮膚用貼り薬、特に温感プラスターの有用成分として有用な (I) 式で表わされる新規なワニリアルコール誘導体を提供するものである。

本発明のワニリアルコール誘導体中では、上記一般式 (I) 中Rがn-ブチル、イソブチル、n-アミル、イソアミル等の直鎖もしくは分枝状のアルキル基で表わされるものが含まれる。

本発明のワニリアルコール誘導体は、自体公知の方法、例えばアルコール類に濃塩酸を作用させてクロライドとなし、これにアルコール中でナトリウムアルコラートを反応させる方法 (J. 科、No.113、65頁、昭和50年12月発行)、ある

3

4

いはアルコール類にイオン交換樹脂を触媒としてアルコールを反応させる方法〔J. Org. Chem. Vol. 27, 2662 (1962)〕等を利用して製造することもできる。

しかし、本発明者によって新たに見出された、上記方法に比較しより工業的な方法、すなわち、ワニルアルコールに強い酸性条件下アルコールを反応させる方法により製造することができる。本方法を実施するには、まずアルコールに、これの約5重量%程度の濃塩酸を混合し、約70℃附近に加熱しておく。アルコールは、所望する目的物のアルキルエーテル化合物を構成するところのアルキル基に相当する炭素数4～5のアルキルアルコールの中から選び、その使用量は、溶媒としても使用し得る量、すなわちワニルアルコールに対してモル比で約10倍程度を用いることが好ましい。この強酸性のアルコールにワニルアルコールを徐々に加えた後、約70℃に保って充分反応さ*

*せる。反応終了後、炭酸ナトリウムのごときアルカリの水溶液で塩酸を中和し、エチルエーテル、ベンゼン、トルエン等の溶剤を用いて、反応生成物を抽出する。ひこつぎ常法により、乾燥、溶剤の回収、減圧蒸留の工程を経て目的物を得る。この方法によるとワニルアルコールのエーテル化合物は、ワニルアルコールに対し約55～80%で得られる。

次に、本発明のワニルアルコール誘導体の辛味性及び皮膚に対する感熱性を公知化合物との比較において示す。

(1) 辛味性

④ 表1に示す各被検体の1%エチルアルコール溶液を調製し、この1gを秤量し、更に100mlの蒸留水で希釈した。この溶液について検味を行い、辛味の最も強いものを、辛味を感じないものを0として、0～5段階に評価した。その結果は表1のとおりである。

表

1

(I)式中心R	メチル	エチル	n-プロピル	n-ブチル	n-アミル	イソアミル	n-ヘキシル
辛味度	0～1	1	3	5	4	4	3

⑤ ワニル n-ブチルエーテルの1%エチルアルコール溶液を1g秤取し、これを100mlの蒸留水で希釈して被検溶液とした。一方カプサイシン（トウガラシの辛味成分として、最も優れた性質を有するものとして著名なものである）の1%エチルアルコール溶液を1g秤取し、これを100ml蒸留水で希釈して基準溶液とした。基準溶液を蒸留水で希釈してゆき、被検溶液と同じ辛味を呈する希釈度を測定して調べたところ、ワニル n-ブチルエーテルはカプサイシンの約1/20の辛味を示した。

(2) 感熱性

サリチル酸エチレンジグリコールエステルを基剤とし、これに0.1%量のカプサイシンを添加したものを基準品として、ワニル n-ブチルエーテルについて皮膚に対する感熱性を調べた。その結果、ワニル n-ブチルエーテルを1～2%量添加したものはカプサイシンの基準品と同等の効果を示した。

以上の如く、本発明のワニルアルコール誘導体は強い辛味性及び皮膚に対する感熱性を有するので、ソース、ケチャップ、カレー粉、七味トウガラシ、肉類、菓子類の辛味料として、歯磨の口腔内清涼感増進剤（一般には3ppm程度を添加する）として、また皮膚局所の血行を促進し、こりや痛みを緩和する貼り薬の成分として使用できる。而して、本発明のワニルアルコール誘導体は合成によつて容易に製造できるので、天然原料に依存しなければならないトウガラシ末、トウガラシエキス、カプサイシン等と比較し優れており、これらの代替あるいはこれらとの併用に広い用途を有するものである。

次に本発明を実施例により説明する。

実施例 1

n-ブチルアルコール250g（3.04モル）に濃塩酸13.1gを加え、70℃に加熱し攪拌しておく。これにワニルアルコール46.2g（0.3モル）を15分間を要して加えた。同温度で15分間反応させた。室温まで冷却し、10%炭酸ナトリウム溶液を

加えて塩酸を中和した。炭酸ナトリウム溶液は中和に要する理論量の10%過剰である152.7gを使用した。中和後、油分をエチルエーテルで抽出した。抽出液を食塩水で充分洗浄し、無水硫酸ナトリウムで乾燥した後、蒸留により溶剤を回収し、粗製物を得た。この粗製物を減圧蒸留して、b.p. 112~113°C/0.45mmHgのワニリル n-ブチルエーテル50.7g (ワニリルアルコールに対する理論収率80.5%)を得た。このものの分析結果は次のとおりである。

IR (NaCl-液膜) cm^{-1} : 3400、1610、1602、1270、1235、1205、1195、1160、1130、1100、1040、940、820

NMR (δ , ppm): 0.92 (3H, t, $-\text{CH}_3$), 1.19~1.76 (4H, m, $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$), 3.46 (2H, t, $-\text{O}-\text{CH}_2-$), 3.88 (3H, s, $-\text{O}-\text{CH}_3$), 4.44 (2H, s, $-\text{CH}_2-\text{O}-$), 5.75 (1H, s, $-\text{OH}$), 6.87 (3H, ベンゼン環プロトン)

MS: 210 (M^+), 195 (M^+-CH_3), 179, 153, 137 ($\text{M}^+-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_5$), 123, 106, 93, 78

実施例 2

イソブチルアルコール250g (3.04モル)に濃塩酸13.1gを加えてものとワニリルアルコール45.2g (0.3モル)から、実施例1と同様に処理してb.p. 103~104°C/0.4mmHgのワニリル イソブチルエーテル49.1g (ワニリルアルコールに対する理論収率78%)を得た。このものの分析値は次のとおりである。

IR (NaCl-液膜) cm^{-1} : 3400、1610、1600、1270、1235、1203、1193、1160、1130、1095、1040、940、820

NMR (δ , ppm): 0.92 (6H, d,



1.9 (1H, m, $-\text{CH} \begin{pmatrix} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{pmatrix}$), 3.22 (2H, d, $-\text{O}-\text{CH}_2-$), 3.88 (3H, s, $-\text{O}-\text{CH}_3$), 4.44 (2H, s, $-\text{CH}_2-\text{O}-$), 5.77 (1H, s, $-\text{OH}$), 6.87 (3H, ベンゼン環プロトン)

MS: 210 (M^+), 153, 137 ($\text{M}^+-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_5$),

123, 106, 93, 78

実施例 3

n-アミルアルコール293.3g (3.0モル)に濃塩酸15.4gを加えたものとワニリルアルコール46.2g (0.3モル)から、実施例1と同様に処理して、b.p. 131~132°C/0.9mmHgのワニリル n-アミルエーテル47.7g (ワニリルアルコールに対する理論収率71%)を得た。このものの分析値は次のとおりである。

IR (NaCl-液膜) cm^{-1} : 3380、1610、1600、1280、1230、1200、1195、1160、1125、1095、1040、945、820

NMR (δ , ppm): 0.89 (3H, t, $-\text{CH}_3$), 1.2~1.8 (6H, m, $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$), 3.45 (2H, t, $-\text{O}-\text{CH}_2-$), 3.88 (3H, s, $-\text{O}-\text{CH}_3$), 4.44 (2H, s, $-\text{CH}_2-\text{O}-$), 5.77 (1H, s, $-\text{OH}$), 6.87 (3H, ベンゼン環プロトン)

MS: 224 (M^+), 153, 137 ($\text{M}^+-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_{11}$), 125, 123, 106, 93, 78

実施例 4

イソアミルアルコール293.3g (3.0モル)に濃塩酸15.4gを加えたものとワニリルアルコール46.2g (0.3モル)から、実施例1と同様に処理して、b.p. 122~123°C/0.8mmHgのワニリルイソアミルエーテル51.1g (ワニリルアルコールに対する理論収率76%)を得た。このものの分析値は次のとおりである。

IR (NaCl-液膜) cm^{-1} : 3400、1610、1600、1270、1235、1205、1195、1130、1095、1040、940、820

NMR (δ , ppm): 0.9 (6H, d,



35

1.32~1.88 (3H, m, $-\text{CH}_2-\text{CH} \begin{pmatrix} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{pmatrix}$),

3.49 (2H, t, $-\text{O}-\text{CH}_2-$), 3.89 (3H, s, $-\text{O}-\text{CH}_3$), 4.43 (2H, s, $-\text{CH}_2-\text{O}-$), 5.72 (1H, s, $-\text{OH}$), 6.87 (3H, ベンゼン環プロトン)

MS: 224 (M^+), 153, 137 ($\text{M}^+-\text{O}-\text{C}_6\text{H}_{11}$), 125, 123, 106, 93, 78